

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 54071048
PUBLICATION DATE : 07-06-79

APPLICATION DATE : 17-11-77
APPLICATION NUMBER : 52137238

APPLICANT : MITSUBISHI METAL CORP;

INVENTOR : TODA KAZUO;

INT.CL. : C25D 3/08

TITLE : BLACK CHROME PLATING BATH

ABSTRACT : PURPOSE: To obtain an excellent plating covering a wide temperature range and a wide current density range by adding of an alkali and silicofluoric acid or a silicofluovide compound and nitric acid to a plating both at a proper ratio.

CONSTITUTION: A black chrome plating liquid is prepared containing 200 to 700 g per 1l of chromic and anhydride which does not contain sulfuric acid, 10 to 100 g of alkali (sodium hydroxide), 0.2 to 1.5 g of a silicofluovide acid or silicofluovide compound, 0.5 to 10 g of nitric acid or nitrate. The addition of silicofluovide acid or silicofluovide compound to the plating bath can facilitate the separation of chrome oxide thereby expanding the current density range of producing black plating. This allows production of a black plating at a normal temperature at a cathode current density 2 to 3A/dm². Thus, a high current efficiency of about 10 percent is available at a cathode current density of 30 to 40A/cm². In addition, the current efficiency increases with the increase in the electrolysis time.

COPYRIGHT: (C)1979,JPO&Japio

⑨日本国特許庁(JP)

⑩特許出願公開

⑪公開特許公報(A)

昭54-71048

⑫Int. Cl.²
C 25 D 3/08

識別記号 ⑬日本分類
12 A 231.3

⑭内整理番号 ⑮公開 昭和54年(1979)6月7日
7602-4K

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑯黑色クロムメッキ液

⑰特 願 昭52-137238
⑯出 願 昭52(1977)11月17日
⑰發明者 高橋務
浦和市瀬ヶ崎201-1

⑰發明者 戸田一夫

浦和市中尾2194

⑰出願人 三菱金属株式会社
東京都千代田区大手町1丁目5
番2号
⑰代理人 弁理士 松井政広

明細書

1.発明の名称 黒色クロムメッキ液

2.特許請求の範囲

1. メッキ浴 1-8につき

硫酸を含まない無水クロム酸 200~700g

アルカリ(水酸化ナトリウムとして)

10~100g

ケイフッ酸またはケイフッ化物 0.2~1.5g

硝酸または硝酸塩 0.5~10g

の割合で含む黒色クロムメッキ液。

2. メッキ浴 1-8につき

硫酸を含まない無水クロム酸 200~700g

アルカリ(水酸化ナトリウムとして)

10~100g

ケイフッ酸またはケイフッ化物 0.2~1.5g

硝酸または硝酸塩 0.5~10g

の割合で含み、さらに、

過マンガン酸カリウム、炭酸マンガン、タンクステン酸ナトリウム、尿素、トリエタノールアミン、アミノ酢酸、N,N-ジメチルホルムアミドか

らなる群から選ばれる1種または2種以上の化合物¹²の少量を含む黒色クロムメッキ液。

3.発明の詳細な説明

本発明は光沢のある黒色クロムメッキを得るためにメッキ液に関する。

黒色クロムメッキを得るために無水クロム酸浴液のメッキ浴に触媒として種々の物質を添加することが行われている。それらの添加物としては、苛性アルカリ、フッ化物、ケイフッ化物、種々の有機物等の単独または組み合せが知られている。

いずれの既知の添加物を用いても、黒色クロムメッキを得るには、低温・高電流密度を必要としたり、均一に電着しなかつたり、均一な皮膜を生じなかつたり、光沢、黒色度が劣つたり、厚メッキができなかつたりし、一般に電流効率も数多くの程度である。

本発明者等は基本的には、ケイフッ化物が添加物として最も有望との見解のもとに、これと組み合せる添加物を種々探索した結果、アルカリとケイフッ酸またはケイフッ化物と硝酸または硝酸塩

の組み合せが最も有効であることを見出した。この組み合せはこれまでに知られていない。

本発明によれば、

メツキ浴 1 %につき

硫酸を含まない無水クロム酸 200~700 g

アルカリ(水酸化ナトリウムとして)

10~100 g

ケイフク酸またはケイフク化物 0.2~1.5 g

硝酸または硝酸塩 0.5~10 g

の割合で含む黒色クロムメツキ液が提供される。

本発明によれば、上記の基本組成に、さらに過マンガン酸カリウム、炭酸マンガン、タンクステン酸ナトリウム、尿素、トリエタノールアミン、アミノ酢酸、N,N-ジメチルホルムアミドからなる群から選ばれる第5成分を少量含有する黒色クロムメツキ液が提供される。

本発明のメツキ液はAL以外の通常のメツキ下地金属すなわちFe、Zn、Cu、Ni、Cr等に適用できる。就中Niに対してもつとも好適である。

本発明において、アルカリとはアルカリ金属の

水酸化物、炭酸塩、重炭酸塩を包含する。いずれの形で添加しても浴中では $M_2^1O \cdot 4CrO_3$ (Mは1価アルカリ金属)になるので、アルカリ金属の量のみが問題である。どんなアルカリを用いてもよいが、価格の点でもつばら使用されるのはナトリウム化合物である。

本発明において、硝酸塩とは硝酸とアミンのような塩基性有機化合物との付加塩を含む。ここでも硝酸根の量のみが問題である。ケイフク素化合物も同様にケイフク素イオンのみが問題である。

本発明のメツキ浴は工業的に何等不都合なく使用でき、従来のメツキ浴が温度に敏感で低温でしか良好な黒色メツキが得られず、温度上昇とともに灰黒色から灰色のメツキしか得られないのにに対し、温度に純感で常温で真黒色が得られる。また本発明のメツキ浴は最低電流密度 2~3 A/dm² から実施でき、フランシメツキから 10 μ 以上の厚メツキまで得ることができる。また既知のメツキ浴の電流効率がせいぜい 5~6 % であつたのにに対し、10 % 以上の電流効率を達成し得る。また本

発明のメツキ浴は1価クロム量に純感であり、浴管理が容易である。

本発明のメツキ浴において、無水クロム酸は少くとも 200 g/l 未満では浴の電導度が低く、陰極電流効率が低く、黒色クロムメツキの得られる電流密度範囲が狭くなる。700 g/l を超えて、それに見あう効果はない。

アルカリの添加はテトラクロメート(その生成は電流効率を高め、黒色メツキを生ずる電流密度範囲を広げる)を生成させるためであり、その添加量は無水クロム酸量によつて変化し、水酸化ナトリウムとして 10 g/l ないし 100 g/l の量で使用される。10 g/l 未満でも 100 g/l を超えて電流効率と黒色メツキ生成電流密度範囲が減少する。その適量は、水酸化ナトリウムで考えた場合、水酸化ナトリウムと無水クロム酸のモル比が 1:2 ないし 1:3 の範囲が好ましい。

ケイフク酸またはケイフク化物は 0.2 g/l 未満の添加ではメツキの黒色度が低下し、1.5 g/l

を越えると黒色メツキ生成電流密度範囲が減少する。

硝酸または硝酸塩の添加量はその分子量に依存するが、一般に 0.5 g/l 未満では目立つた効果が現われず、10 g/l を越えると黒色メツキ生成電流密度範囲が減少する。

本発明のメツキ浴において硫酸根の混入は有害であるので無水クロム酸中に不純物として存在する硫酸根はバリウム塩等により除去する必要がある。

アルカリは先に触れたようにテトラクロメート $M_2^1O \cdot 4CrO_3$ ($Na_2O \cdot 4CrO_3$) を生成してクロムおよびクロム酸化物の析出を容易にする。

ケイフク酸またはケイフク化物はクロム酸化物の析出を容易にし、黒色メツキ生成電流密度範囲を拡大する。

硝酸または硝酸塩は黒色メツキの光沢を改良し、黒色メツキ生成電流密度範囲を拡大する。

本発明のメツキ浴を使用すれば、陰極電流密度 2~3 A/dm² から常温で黒色クロムメツキが得ら

れ、3.0～4.0 A/dm²で10分前後の高い電流効率が得られる。また本発明のメツキ浴は電解時間の増加につれて電流効率が上昇する。

本発明のメツキ浴は温度に比較的鈍感であるが次の傾向がある。ハルセルバターン図で云えば、浴温10℃以下では約5.0 A/dm²以上の高電流密度域でやけを生じやすく、析出最低電流密度が低下する。温度上昇にともない高電流密度域においてやけを生じにくくなり、析出最低電流密度が若干上昇する。例えば浴温20℃前後では高電流密度部でやけを生じにくくなり、光沢黒色クロムメツキの得られる電流密度範囲も最も広くなる。浴温30℃以上では光沢黒色クロムメツキの得られる電流密度範囲が減少するので好ましくない。

次に本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。

実施例 1

常法により表面を清浄にした銅板(6.0×101×1mm)にニッケルメツキ(4μ)を施した試料

特開昭54-71048(3)
を陰極として、ハルセルを用いて全電流10Aで下記の組成の電解液で純鉛板を陽極として3分間電解メツキした。

無水クロム酸	4.00 g/l
水酸化ナトリウム	6.0 g/l
ケイフツ酸	0.5 g/l
硝酸ケアニジン	5 g/l

電解中浴温は11～21℃であつた。無水クロム酸は溶解後炭酸バリウムを加え、生ずる沈殿を浮別して使用した。(以下の実施例においてもこの処理を行う。)

この結果、黒色クロムメツキ皮膜は陰極電流密度2.8～6.6.8 A/dm²の範囲で得られ、11～6.6.8 A/dm²では光沢ある真黒色皮膜である。

水酸化ナトリウムの代りに7.5 g/lの炭酸ナトリウムを使用しても性質同様の結果を得る。

実施例 2

無水クロム酸	4.00 g/l
水酸化ナトリウム	6.0 g/l
ケイフツ化ナトリウム	0.7 g/l

硝酸マンガン 5 g/l

の浴を用い、他は実施例1と同様の条件で電解メツキを行つた。(浴温8～19℃)

黒色クロムメツキ皮膜の生成する陰極電流密度は5.8～5.9.1 A/dm²、1.1.4～5.9.1 A/dm²で光沢ある真黒色皮膜が得られた。

実施例 3

無水クロム酸	3.00 g/l
水酸化ナトリウム	6.0 g/l
ケイフツ酸	0.5 g/l
硝酸ケアニジン	5 g/l

の浴を用い、他は実施例1と同様の条件で電解メツキを行つた。(浴温7～17℃)

黒色クロムメツキ皮膜の生成する陰極電流密度は2.6～5.6.1 A/dm²、9.1～5.6.1 A/dm²で光沢ある真黒色皮膜が得られた。

実施例 4

無水クロム酸	7.00 g/l
水酸化ナトリウム	4.6 g/l
ケイフツ酸	1.5 g/l

硝酸マンガン 5 g/l

の浴を用い、他は実施例1と同様の条件で電解メツキを行つた。(浴温7～21℃)

黒色クロムメツキ皮膜の生成する陰極電流密度は4.0～7.1.9 A/dm²であり、1.1.4～5.6.1 A/dm²で光沢ある真黒色皮膜が得られた。

実施例 5

無水クロム酸	2.00 g/l
水酸化ナトリウム	1.0 g/l
ケイフツ酸	0.20 g/l
硝酸コバルト	5 g/l

の浴を用い、他は実施例1と同様の条件で電解メツキを行つた。(浴温7～21℃)

黒色クロムメツキ皮膜の生成する陰極電流密度は8.4～7.8.4 A/dm²であり、1.2.6～7.8.4 A/dm²で光沢のある真黒色皮膜が得られた。

実施例 6

無水クロム酸	7.00 g/l
水酸化ナトリウム	1.00 g/l
ケイフツ酸	0.5 g/l

第1表

実施例	添加成分	添加量
7	過マンガン酸カリウム	5 g/l
8	炭酸マンガン	5 "
9	タンクステン酸ナトリウム	1 "
10	尿素	10 "
11	トリエタノールアミン	1 "
12	アミノ酢酸	1 "
13	N,N-ジメチルホルムアミド	1 "

これらの添加物は大体 0.5 g/l 前後から有効であるが、過マンガン酸カリウムは 10 g/l を越えると高電流密度域でやけを生じやすくなり、炭酸マンガンは 2.5 g/l を越えると同様に高電流密度域でやけを生じやすくなり、タンクステン酸ナトリウムは広範囲な使用量で有効であるが 5.0 g/l 以上加えても無意味であり、尿素は 5.0 g/l を越えると光沢黒色の皮膜を得る電流密度範囲が狭くなり、トリエタノールアミンは 5 g/l を越えるとメツキ膜の黒色度

第2表

成分	比較例		
	1	2	3
無水クロム酸	250g/l	300g/l	400g/l
水酸化ナトリウム			60g/l
ケイフツ酸	0.5g/l	1g/l	0.5g/l
硝酸ナトリウム		15g/l	
浴温	13~14°C	10~18°C	10~17°C

さらに浴温の影響を見るために実施例 1 の浴と比較例 3 の浴を種々の温度域に保つて他は実施例 1 と同様の条件で電解メツキした。この結果は第 2 図に示す。

添付第 1 図において実施例はいずれも比較例より良好なメツキを得る電流密度範囲 (ハルセルバーンにおける黒色メツキ帯の長さ) において優れていることが分る。実施例 7 ~ 13 は実施例 1 (浴組成は実施例 1 と同一で、浴温 8 ~ 18°C で実施) よりも何らかの点で微妙に優れていることが分る。

添付第 2 図において本発明の組成物は比較例の

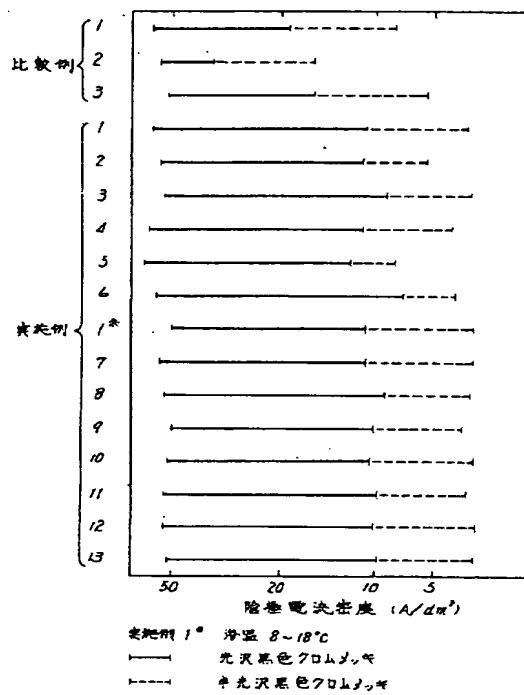
第1図

組成物よりも温度変化に対して鈍感で、比較例組成物よりも広い温度範囲で、広い電流密度範囲、特に低い範囲で良好なメッキを得ることが分る。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明メッキ浴と比較メッキ浴の、黒色クロムメッキを得る電流密度範囲を比較して示す図である。第2図は本発明メッキ浴と比較メッキ浴の、種々の温度域における黒色クロムメッキを得る電流密度範囲を比較して示す図である。

特許出願人 三菱金属株式会社
代理人 弁理士 松井政広



第2図

